

11-228227

Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a piezoelectric ceramic composition consisting mainly of potassium sodium lithium niobate, having such favorable properties as to be  $\geq 1,000$  in dielectric constant,  $\geq 25\%$  in electromechanical coupling coefficient  $K_p$ , and  $> 200$  deg.C in Curie point.

**SOLUTION:** This piezoelectric ceramic composition consists mainly of a composition of the formula:  $(1-n) (K_{1-x-y} Na_x Li_y)_m (Nb_{1-z} Ta_z) O_{3-n} M_1 M_2 O_3$  (wherein,  $M_1$  is a bivalent metal atom such as Mg, Ca, Sr, Ba or Pb;  $M_2$  is a tetravalent metal atom such as Ti, Zr, Sn or Hf;  $(x) \geq 0.1$ ;  $(y) \leq 0.3$ ;  $(x+y) < 0.75$ ;  $0 \leq (z) \leq 0.3$ ;  $0.98 \leq (m) \leq 1.0$ ;  $0 < (n) < 0.1$ ).

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228227

(43) 公開日 平成11年(1999) 8 月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/495

C 0 4 B 35/00

J

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-35715

(22) 出願日

平成10年(1998) 2 月18日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 木村 雅彦

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 小川 智之

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 安藤 陽

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 ニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物において、比誘電率が1000以上で、電気機械結合係数 $K_p$ が25%以上で、また、キュリー点が200℃を超えるといった良好な特性を与え得るようにする。

【解決手段】 一般式： $(1-n) (K_{1-x-y} Na_x Li_y)_m (Nb_{1-z} Ta_z)_n O_3 - nM1M2O_3$  で表される組成物を主成分とする、圧電磁器組成物。ただし、M1は、Mg、Ca、Sr、Ba等の2価の金属、M2は、Ti、Zr、Sn、Hf等の4価の金属、 $0.1 \leq x, y \leq 0.3$ 、 $x+y < 0.75$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 、 $0.98 \leq m \leq 1.0$ 、 $0 < n < 0.1$ 。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $(1-n)(K_{1-x-y}Na_xLi_y)_m(Nb_{1-z}Ta_z)O_3-nM1M2O_3$  で表される組成物を主成分とする、圧電磁器組成物。ただし、M1は2価の金属元素、M2は4価の金属元素、

$$0.1 \leq x$$

$$y \leq 0.3$$

$$x+y < 0.75$$

$$0 \leq z \leq 0.3$$

$$0.98 \leq m \leq 1.0$$

$$0 < n < 0.1.$$

【請求項2】 前記M1は、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、前記M2は、Ti、Zr、Sn、およびHfからなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1に記載の圧電磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、圧電磁器組成物に関するもので、特に、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子などの圧電セラミック素子のための材料として有用な圧電磁器組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】圧電セラミックフィルタなどの圧電セラミック素子に用いられる圧電磁器組成物として、チタン酸ジルコン酸鉛( $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ )あるいはチタン酸鉛( $PbTiO_3$ )を主成分とする圧電磁器組成物が広く用いられている。このようなチタン酸ジルコン酸鉛あるいはチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物は、その製造過程において、一般的に鉛酸化物が用いられるのであるが、この鉛酸化物の蒸発のため、製品の均一性が低下する。

【0003】これに対して、組成式： $(K_{1-x-y}Na_xLi_y)NbO_3$ 等で表されるニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物は、鉛酸化物を含有しないため、上述のような問題に遭遇しない。また、ニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物の中には、電気機械結合係数 $K_p$ が大きく、圧電セラミックフィルタおよび圧電セラミック発振子等の材料として有望であると考えられるものが存在する。

【0004】しかしながら、このようなニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物は、チタン酸ジルコン酸鉛あるいはチタン酸鉛に比べて、比誘電率が小さいため、圧電セラミックフィルタあるいは圧電セラミック発振子等の材料として用いる場合、これら圧電セラミックフィルタあるいは圧電セラミック発振子等を備える回路とのインピーダンスマッチングが良好でなく、回路設計の困難を伴う場合がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、ニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物が遭遇する上記課題を解決するためになされたもので、比誘電率を1000以上に増大させ、鉛を含有せず、かつ、実用上十分な電気機械結合係数 $K_p$ (25%以上)を示す、圧電磁器組成物を提供しようとするを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この発明は、上述した技術的課題を解決するため、一般式： $(1-n)(K_{1-x-y}Na_xLi_y)_m(Nb_{1-z}Ta_z)O_3-nM1M2O_3$ で表される組成物を主成分とする、圧電磁器組成物であって、上記一般式において、M1は2価の金属元素からなり、M2は4価の金属元素からなり、また、x、y、z、m、およびnは、それぞれ、

$$0.1 \leq x,$$

$$y \leq 0.3,$$

$$x+y < 0.75,$$

$$0 \leq z \leq 0.3,$$

$$0.98 \leq m \leq 1.0, \text{ および}$$

$$0 < n < 0.1$$

の条件を満たすことを特徴としている。

【0007】上述したx、y、z、m、およびnの各範囲の限定理由は、次のとおりである。xおよびyに関しては、それぞれ、 $0.1 \leq x$ および $y \leq 0.3$ と限定するのは、これらの範囲を外れると、良好な焼結体を得ることができないためである。また、 $x+y < 0.75$ とするのは、 $0.75 \leq x+y$ では、電気機械結合係数 $K_p$ が25%より小さくなり、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子などの材料としての利用が困難となるためである。

【0008】また、zに関して、 $0 \leq z \leq 0.3$ とするのは、この範囲を外れると、キュリー点が200℃以下に低下し、当該圧電磁器組成物をもって構成された素子の温度安定性の点で問題が生じるためである。また、mに関して、 $0.98 \leq m \leq 1.0$ とするのは、この範囲を外れると、分極処理が困難になるためである。

【0009】また、nに関して、 $0 < n < 0.1$ とするのは、nが0.1以上の場合には、電気機械結合係数 $K_p$ が25%より小さくなり、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子などの材料としての利用が困難となるためである。この発明において、好ましくは、上記一般式中のM1は、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群から選ばれた少なくとも1種からなり、また、M2は、Ti、Zr、Sn、およびHfからなる群から選ばれた少なくとも1種からなる。

## 【0010】

【実施例】まず、出発原料として、 $K_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $TiO_2$ 、Zr

O<sub>2</sub>、およびSnO<sub>2</sub>を用意し、これらの原料を、一般式： $(1-n)(K_{1-x-y}Na_xLi_y)_m(Nb_{1-z}Ta_z)O_3-nM_1M_2O_3$ において表1に示すような組成となるように秤取して、ボールミルを用いて約4時間アルコール中で湿式混合し、得られた混合物を乾燥した後、700℃～900℃の温度で仮焼した。次いで、これら乾燥混合物を粗粉碎した後、有機バインダを適量加えてボールミルを用いて4時間湿式粉碎し、40メッシュのふるいを通して粒度調整を行なった。

【0011】次に、粒度調整された粉体を1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で直径12mm、厚さ1.2mmの円板に成形した後、1050℃～1300℃の温度で、通常

の焼成方法を用いて焼成を行ない、円板状の磁器を得た。次いで、これら磁器円板の両主面に、通常の方法により、銀ペーストを塗布焼付けして銀電極を形成した後、50℃～150℃の絶縁オイル中で2～10kV/mmの直流電圧を10～30分間印加して分極処理を施し、試料となる圧電磁器円板を得た。

【0012】次いで、各試料について、比誘電率、電気機械結合係数K<sub>p</sub>、およびキュリー点を測定した。その結果も表1に示されている。

【0013】

【表1】

試料番号	M1	M2	x mol	y mol	z mol	m mol	n mol	比誘電率	電気機械結合係数K <sub>p</sub> (%)	キュリー点(℃)
*1	Ca	Ti	0.7	0.1	0	1	0.05	850	22.0	430
*2	—	—	0.6	0.1	0	1	0	580	36.5	400
3	Ca	Ti	0.6	0.1	0	1	0.05	1010	31.0	370
4	Ca	Ti	0.6	0.1	0	1	0.09	1280	29.5	310
*5	Ca	Ti	0.6	0.1	0	1	0.1	1350	23.5	250
*6	—	—	0.4	0.1	0	1	0	650	35.5	370
7	Ca	Ti	0.4	0.1	0	1	0.05	1110	30.0	290
8	Ca	Ti	0.4	0.1	0	1	0.09	1310	28.5	235
*9	Ca	Ti	0.4	0.1	0	1	0.1	1420	24.5	215
*10	—	—	0.1	0.1	0	1	0	350	28.0	405
11	Ca	Ti	0.1	0.1	0	1	0.05	1005	27.0	365
12	Ca	Ti	0.1	0.1	0	1	0.09	1220	25.5	300
*13	Ca	Ti	0.1	0.1	0	1	0.1	1240	22.0	260
*14	Ca	Ti	0.05	0.1	0	1	0.05	焼結不良 焼結不良		
*15	Ca	Ti	0.4	0.4	0	1	0.05			
*16	—	—	0.4	0.3	0	1	0	470	27.5	380
17	Ca	Ti	0.4	0.3	0	1	0.05	1100	26.0	300
18	Ca	Ti	0.4	0.3	0	1	0.09	1210	25.0	225
*19	Ca	Ti	0.4	0.3	0	1	0.1	1270	21.5	205
*20	—	—	0.4	0	0	1	0	420	37.0	375
21	Ca	Ti	0.4	0	0	1	0.05	1010	32.0	295
22	Ca	Ti	0.4	0	0	1	0.09	1240	29.5	265
*23	Ca	Ti	0.4	0	0	1	0.1	1360	24.5	240
*24	—	—	0.4	0	0.1	1	0	505	39.0	365
25	Ca	Ti	0.4	0	0.1	1	0.05	1150	34.5	280
26	Ca	Ti	0.4	0	0.1	1	0.09	1270	27.5	240
*27	Ca	Ti	0.4	0	0.1	1	0.1	1370	24.5	230
*28	—	—	0.4	0	0.3	1	0	570	36.0	315
29	Ca	Ti	0.4	0	0.3	1	0.05	1190	30.5	235
30	Ca	Ti	0.4	0	0.3	1	0.09	1320	26.0	215
*31	Ca	Ti	0.4	0	0.3	1	0.1	1420	23.0	200
*32	Ca	Ti	0.4	0	0.4	1	0.05	1500	34.0	160
*33	—	—	0.4	0	0	0.98	0	425	40.5	380
34	Ca	Ti	0.4	0	0	0.98	0.05	1020	38.0	290
35	Ca	Ti	0.4	0	0	0.98	0.09	1210	30.5	265
*36	Ca	Ti	0.4	0	0	0.98	0.1	1280	24.5	240
*37	Ca	Ti	0.4	0	0	0.97	0.05	分極不可		
38	Ba	Ti	0.4	0	0	1	0.05			
39	Ba	Ti	0.4	0	0	1	0.09	1100	31.5	280
*40	Ba	Ti	0.4	0	0	1	0.1	1240	27.5	250
41	Ca <sub>1/2</sub> Sr <sub>1/2</sub>	Ti	0.4	0	0	1	0.05	1400	23.0	235
42	Ca <sub>1/2</sub> Sr <sub>1/2</sub>	Ti	0.4	0	0	1	0.09	1005	32.0	320
*43	Ca <sub>1/2</sub> Sr <sub>1/2</sub>	Ti	0.4	0	0	1	0.1	1070	28.0	280
44	Ca	Zr	0.4	0	0	1	0.05	1105	24.0	255
45	Ca	Zr	0.4	0	0	1	0.09	1045	33.5	305
*46	Ca	Zr	0.4	0	0	1	0.1	1125	28.0	265
47	Ca	Ti <sub>1/2</sub> Sn <sub>1/2</sub>	0.4	0	0	1	0.05	1220	24.5	250
48	Ca	Ti <sub>1/2</sub> Sn <sub>1/2</sub>	0.4	0	0	1	0.09	1200	30.0	280
*49	Ca	Ti <sub>1/2</sub> Sn <sub>1/2</sub>	0.4	0	0	1	0.1	1410	26.0	235
								1500	22.5	200

【0014】表1において、試料番号に\*を付したものは、この発明の範囲外のものである。表1において、

0.1 ≤ x、y ≤ 0.3、x + y < 0.75、0 ≤ z ≤ 0.3、0.98 ≤ m ≤ 1.0、0 < n < 0.1の各条

件をすべて満たす試料、すなわち試料番号に\*が付されていないこの発明の実施例にかかる試料については、すべて、比誘電率が1000以上であり、また、電気機械結合係数 $K_p$ が25%以上であり、さらに、キュリー点が200℃を超える、というように良好な特性を示している。

【0015】これに対して、 $0.1 \leq x$  または  $y \leq 0.3$  の条件を満足しない試料14および15では、焼結不良が生じている。また、上述の  $0.1 \leq x$  または  $y \leq 0.3$  の条件を満足するが、 $x+y < 0.75$  を満足しない試料1では、電気機械結合係数 $K_p$ が22.0%となり、25%以上の電気機械結合係数 $K_p$ を達成し得ない。また、この試料1では、比誘電率が850となり、1000以上の比誘電率を達成していない。

【0016】また、 $0 \leq z \leq 0.3$  を満足しない試料32では、キュリー点が160℃となり、200℃を超えるキュリー点を実現し得ない。また、 $0.98 \leq m \leq 1.0$  の条件を満足しない試料37では、所望の分極を達成し得ない。また、 $0 < n < 0.1$  の条件を満足しない試料のうち、 $n$ が0.1以上の試料5、9、13、19、23、27、31、36、40、43、46および49では、電気機械結合係数 $K_p$ が25%より小さくなっている。また、 $n$ が0となる試料2、6、10、1

6、20、24、28および33では、1000以上の比誘電率を達成していない。

【0017】以上、この発明を実施例に関連して説明したが、この発明の範囲内にある圧電磁器組成物は、このような実施例に限定されるものではなく、この発明の趣旨を逸脱しない範囲で、種々に組成を変えることができる。たとえば、上述した実施例では、M1として、Ca、BaおよびSrの少なくとも1種が用いられ、M2として、Ti、ZrおよびSnの少なくとも1種が用いられたが、M1については、その他、Mgが用いられても、また、M2については、Hfが用いられても、同等の効果が得られることが確認されている。また、M1については、その他の2価の金属元素が用いられ、M2については、その他の4価の金属元素が用いられてもよい。

【0018】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、比誘電率が1000以上で、電気機械結合係数 $K_p$ が25%以上で、また、キュリー点が200℃を超えるとといった良好な特性を示す、圧電磁器組成物を得ることができ、この圧電磁器組成物を用いて、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子などの圧電セラミック素子を有利に作製することができる。